

POWERED BY Dialog

as-impermeable polyester bottles for drinks - are mfd. by coating with PVA soln. before biaxial drawing  
 Patent Assignee: RHONE POULENC IND

## Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
BE 874105	A	19790813				197933	B
GB 2014082	A	19790822				197934	
IL 7901091	A	19790815				197935	
DE 2905480	A	19790830				197936	
DK 7900575	A	19790903				197939	
DE 7901197	A	19790917				197940	
EP 54117565	A	19790912				197943	
FR 2416784	A	19791012				197947	
FR 4267143	A	19810512				198122	
EP 81045368	B	19811026				198147	
GB 2014082	B	19820317				198211	
FR 1120673	A	19820330				198217	
DE 2905480	C	19830331				198314	
FR 639594	A	19831130				198350	
FR 1113422	B	19860120				198722	

Priority Applications (Number Kind Date): FR 783938 A ( 19780213)

## Abstract:

BE 874105 A

oriented polyester vessels are obtd. by coating  $\geq 1$  of the walls of a tube or preformed article, pref. at 40-60 degrees with at least one layer of PVA in aq. soln. The coating is dried, pref. to a moisture content is not  $< 0.01\%$ , then drawing and blowing carried out at the orientation temp. of the polyester.

The PVA pref. has an ester value of 2-150, partic.  $< 20$  and a 4% aq. soln. viscosity  $< 20$ , and partic. 2-10, centipoises. A crosslinker can be added to the polyvinyl alcohol soln. Drying of the PVA soln. is pref. done on the tube or perforated article down to 0.5-5%, and completed after draw-blowing.

Bottles obtd. can be used to pack and conserve food products such as carbonated drinks and fruit juices. The vessels retain the characteristics of polyester as regards resistance to pressure, brightness and transparency, and in addition are impermeable to gases and aromas.

BEST AVAILABLE COPY

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 29 05 480 C 2

⑤ Int. Cl. 3:  
B 29 D 23/03

②① Aktenzeichen:	P 29 05 480.6-16
②② Anmeldetag:	13. 2. 79
②③ Offenlegungstag:	30. 8. 79
②④ Veröffentlichungstag:	31. 3. 83

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

②⑤ Unionspriorität: ②⑥ ②⑦ ③①  
13.02.78 FR 7803938

⑦⑦ Erfinder:  
Roulet, Gilbert, Tremblay Les Gonesse, FR

⑦③ Patentinhaber:  
Rhône-Poulenc Industries, 75008 Paris, FR

⑤⑤ Entgegenhaltungen:  
DE-O S 27 17 307  
BE 8 03 139

⑦④ Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Zumstein jun.,  
F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingseisen, F., Dipl.-Ing.,  
Pat.-Anw., 8000 München

⑤④ Verfahren zum Herstellen von biorientierten Hohikörpern

DE 29 05 480 C 2

## Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen von biorientierten Hohlkörpern aus Polyester, bei dem auf einen schlauchförmigen Vorformling zum Bilden einer Sperrschicht ein Überzug aus einem in Wasser verteilten Polymeren aufgebracht, der Überzug getrocknet und ein Abschnitt des Vorformlings unter Biverstrecken zu einem der Hohlkörper blasgeformt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Trocknen des aus einer wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösung gebildeten Überzuges bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt zwischen 0,01 und 5% erfolgt und daß nach dem Blasformen der Überzug zum Kristallisieren und zur Dehydratation des Polyvinylalkohols auf eine Temperatur zwischen 100 und 240° C erwärmt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf den Überzug aus dem Polyvinylalkohol eine Schutzschicht aus einem Polymeren, das weniger feuchtigkeitsdurchlässig ist als Polyvinylalkohol, aufgebracht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen der Schutzschicht nach dem Blasformen erfolgt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von biorientierten Hohlkörpern aus Polyester, gemäß dem Gattungsbegriff des Patentanspruchs.

Bei einem bekannten derartigen Verfahren wird auf einen Vorformling aus Polyester wenigstens eine Schicht aus einem Vinylidenchloridcopolymeren aufgebracht, anschließend getrocknet und der so erhaltene überzogene Vorformling zu einem der Hohlkörper nachgeformt (DE-OS 27 17 307). Um eine ausreichende Überzugsdicke und Haftfestigkeit zu erreichen, ist es bei diesem bekannten Verfahren notwendig, den Vorformling auf eine eng begrenzte und bestimmte Temperatur zu erwärmen. Wenn der Vorformling nicht erwärmt wird, ist der Überzug sehr dünn und der erhaltene Film nicht haftend. Wenn der Vorformling zu sehr erwärmt wird, so kann eine Kristallisation induziert werden, welche der Transparenz und den mechanischen Eigenschaften des endgültigen Hohlkörpers schadet.

Das Überziehen durch Eintauchen oder Zerstäuben im Stadium der Vorform wurde auf verschiedenen Substraten aus z. B. Polyvinylchlorid, Polyolefinen, Polycarbonaten und Polyamiden unter Verwendung eines Polyvinylidenchloridlatex vorgeschlagen (belgisches Patent 803 139). Die Anwendung von Polyvinylidenchlorid schließt in der Praxis das Aufbringen in mehreren aufeinanderfolgenden Schichten unter zwischenzeitlichem Trocknen jeder Schicht ein, denn im Falle einer dicken Schicht widersteht das Oberflächenhäutchen dem Trocknen der tieferen Schichten und kann zum Abblättern führen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Herstellen von Hohlkörpern aus Polyester zu schaffen, welche gegenüber Gasen und Aromastoffen mittels eines anderen Typs Sperrmaterial als das Vinylidenchloridcopolymeren undurchlässig gemacht wurden, wobei dieses Verfahren erfolgreich durchgeführt wird, ohne daß ein vorheriges Erhitzen des Vorformlings erfolgen muß, was immer das Risiko in sich birgt, daß eine beginnende Kristallisation, die für den Vorformling schädlich ist, induziert wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Trocknen des aus einer wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösung gebildeten Überzuges bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt zwischen 0,01 und 5% erfolgt und daß nach dem Blasformen der Überzug zum Kristallisieren und zur Dehydratation des Polyvinylalkohols auf eine Temperatur zwischen 100 und 240° C erwärmt wird.

Der das Basissubstrat bildende Polyester ist ein Glykolpolyterephthalat. Das Polyäthylenterephthalat (einschließlich der Homopolymeren und Copolymeren, welche geringe Mengen anderer Einheiten von Diolen und/oder Triolen und/oder Disäuren enthalten) ist ein besonders interessantes Material; seine Grundviskosität (gemessen in Orthochlorphenol) liegt vorzugsweise zwischen 0,60 und 1,2 dl/g.

Der Vorformling kann direkt oder indirekt aus einem extrudierten Rohr oder durch jedes bekannte Mittel wie Einspritzen, Einspritzen-Blasen, Extrudieren-Blasen, Zusammendrücken bzw. Zusammenpressen, Spritzpressen oder Transferpressen erhalten werden. Aus Gründen der Einfachheit verwendet man den Ausdruck »Vorformling«, gleichgültig ob es sich um einen fertigen Vorformling (geschlossenes Ende und geprägter Hals) oder um einen Rohling, z. B. ein Rohrstück, handelt.

Die wäßrige Polyvinylalkohol-Lösung kann auf die Vorform in beliebiger Weise aufgebracht werden, beispielsweise durch Eintauchen, Überziehen mit der Rakel oder mit der Luftbürste, Zerstäuben, Benetzen bzw. Besprengen usw. Alternativ kann der Überzug direkt in Höhe der Extrusion des Rohres bewirkt werden, nach dem Ausgang der Spritzdüse, in welchem Falle die Rohre dann getrocknet und auf die gewünschte Länge geschnitten und gegebenenfalls gelagert werden, bevor sie in Vorformen überführt werden. Es ist vorteilhaft, daß der Überzug bei einer Temperatur zwischen 40 und 60° C aufgebracht wird.

Die Undurchlässigkeit des Überzuges gegenüber Gasen und Dämpfen ist abhängig von der Dicke der Schicht auf dem Hohlkörper und von der Natur des Polyvinylalkohols. Um eine gute Undurchlässigkeit gegenüber nicht polaren Gasen zu erhalten, wählt man vorzugsweise solche Produkte aus, welche aus Polyvinylestern erhalten wurden, die mindestens 90% und vorzugsweise mehr als 97% Vinylalkoholgruppen enthalten. Als Polyvinylester kann man insbesondere die Polyvinylacetate und ihre an Acetat reichen Copolymeren nennen, wie die Vinylacetat-Äthylencopolymeren, welche weniger als 10% Äthyleneinheiten enthalten. Obzwar die größte Undurchlässigkeitswirkung besonders in feuchter Atmosphäre durch die Polyvinylalkohole mit hohem Molekulargewicht gegeben ist, so kann deren Verwendung zu Auflösungs-schwierigkeiten führen, was es notwendig machen würde, mehrere aufeinanderfolgende Schichten zu bewirken, um einen endgültigen Überzug von hinreichender Dicke zu erhalten. Ein guter Kompromiß besteht darin, einen Polyvinylalkohol mit einer Esterzahl zwischen 2 und 150, vorzugsweise bei 20 und einer Viskosität (gemessen in 4%iger Lösung in Wasser) unterhalb von 20 mPas und besonders zwischen 2 und 10 mPas zu verwenden. Die Konzentration des Polyvinylalkohols in der Lösung liegt im allgemeinen zwischen 5 und 25%. Das Lösungsmittel kann entweder Wasser allein sein oder ein Gemisch aus Wasser und wasserlöslichen Hilfsmitteln, deren Siedepunkt unter 150° C liegt, wie Äthyl- und Methylalkohol, welche gegebenenfalls in kleinen Mengen, im allgemeinen unter 5% andere wasserlösliche Mittel mit höherem Siedepunkt wie Glycerin oder Äthylenglykol enthalten können. Auf diese Weise kann man

leicht Mengen von höher als 30 g/m<sup>2</sup> in einer einzigen Schicht einsetzen, was für gewisse Anwendungszwecke ausreichend sein kann. Es bleibt dennoch möglich, den Überzug in mehreren aufeinanderfolgenden Schichten mittels derselben Zusammensetzung oder verschiedener Zusammensetzungen zu bewirken. Beispielsweise kann die erste Schicht aus Polyvinylalkohol mit niedrigem Molekulargewicht und einer mittelhohen Esterzahl bestehen, die zweite Schicht aus einem Polyvinylalkohol von sehr niedriger Esterzahl und höherem Molekulargewicht.

Die Polyvinylalkohollösungen können verschiedene Hilfsmittel wie Emulgiermittel, Plastifiziermittel, Vernetzungsmittel, Bakterizide, Fungizide, antistatische Mittel, Gleitmittel, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente und Netzmittel enthalten.

Um das Befeuchten und infolgedessen das Anhaften des Überzugs zu erleichtern, kann es vorteilhaft sein, eine vorherige Oberflächenbehandlung des Polyesters zu bewirken, beispielsweise durch Corona-Effekt oder »Flammen« und/oder die Oberflächenspannung der Polyvinylalkohollösung durch Einverleibung oberflächenaktiver Mittel herabzusetzen.

Die Dauer und Intensität des Trocknens des Überzugs wird derart gewählt, daß jedes Risiko der Erweichung und/oder der vorzeitigen Kristallisation des Polyesters vermieden wird, unter derartigen Bedingungen, daß der Überzug dann ohne Risse oder Abblättern verstreckt werden kann, wobei gleichzeitig eine blorientierte kristalline Struktur, welche zur Erzielung von verbesserten mechanischen und physikalischen Eigenschaften günstig ist, erhalten wird. Es wird zunächst ein Rest Feuchtigkeitsgehalt zwischen 0,01 und 5% beibehalten. Eine praktische Ausführungsform besteht darin, ein teilweises Trocknen zu bewirken, so daß der Feuchtigkeitsgehalt verhältnismäßig hoch ist, beispielsweise 0,5 bis 5% und das endgültige Trocknen kann in jedem Stadium nach dem Biverstrecken erfolgen. Man kann Trocknungsmittel verwenden, welche vorzugsweise die Oberfläche des Überzugs erhitzen, beispielsweise einen Luftstrom von erhöhter Temperatur, während einer kurzen Zeit oder eine Infrarotstrahlung. Zusätzlich wird der Überzug nach dem Blasformen einer thermischen Behandlung oberhalb von 100° C, vorzugsweise zwischen 150 und 240° C, unterworfen. Diese Behandlung kann beispielsweise dadurch erhalten werden, daß man den Hohlkörper über eine Form bläst, deren Wände, welche den am meisten gezogenen Teiler der Flaschen entsprechen, auf eine Temperatur über 100° C gebracht werden und indem die Wände des Hohlkörpers in Kontakt mit den Wänden der Form mittels eines internen Flüssigkeitsdrucks bleiben. Eine Variante besteht darin, eine thermische Nachbehandlung des äußeren Überzugs der Flasche nach dem Entformen derselben und vorzugsweise nach dem Füllen zu bewirken, durch Blasen mit heißem Gas oder mittels Infrarotbestrahlung während kurzer Zeit. Die thermische Nachbehandlung in dem angegebenen Temperaturbereich bewirkt, daß die Kristallisation des Überzugs und die interne Dehydratation des Polyvinylalkohols begünstigt wird und ist besonders angeeignet, wenn es sich um einen Polyvinylalkohol mit niedriger Esterzahl handelt. Dieser Effekt kann noch verstärkt werden, indem dem Polyvinylalkohol kleine Mengen von Netzmitteln wie Glyoxal oder Melamin-Formaldehydharze einverleibt werden.

In gewissen Fällen, und besonders wenn die Hohlkörper extremen Feuchtigkeitsbedingungen unterworfen werden sollen, ist es wünschenswert, den Überzug aus dem Polyvinylalkohol mittels einer Schutzschicht, die gegen Feuchtigkeit weniger empfindlich und weniger

durchlässig ist, zu schützen. Die Schutzschicht kann entweder auf den Vorformling als Latex des feuchtigkeitsundurchlässigen Polymeren oder auch durch Umhüllen mit einem geschmolzenen Polymeren aufgebracht werden.

Beispiele für den Latex sind Latices von Polystyrol, Styrol-Butadiencopolymeren, Styrol-Acrylatcopolymeren, Polyvinylacetat sowie von Homopolymeren und Copolymeren von Vinylidenchlorid. Als geschmolzenes Polymeres kann man einen Polyester verwenden, der gegebenenfalls der Polyester des Substrats ist oder ein ionomeres Harz oder ein Polyäthylen mit niedriger Dichte, ein Äthylen-Vinylacetatcopolymeres mit niedrigem Acetategehalt, ein Polyamid, ein Polymeres oder Copolymeres von Vinylidenchlorid. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Überziehen auf dem Rohr selbst bewirkt, wobei der zweite Überzug durch kontinuierliches Überziehen mittels eines geschmolzenen Polymeren aufgebracht wird. Dieses Verfahren kann beispielsweise mit einer koaxialen kreisförmigen Düse mit dem mit Polyvinylalkohol überzogenen Rohr, die durch einen benachbarten Extruder gespeist wird, erfolgen.

Alternativ kann die Schutzschicht mit dem feuchtigkeitsdurchlässigen Polymeren auf dem fertigen Hohlkörper nach dem Blasformen aufgebracht werden. Man kann auch auf die Flasche eine Hölse des verstreckbaren oder vernetzbaren Polymeren setzen, wobei dies während der Abkühlung vor oder nach dem Füllen erfolgen kann. Es ist nicht notwendig, daß die Hölse die gesamte Oberfläche der Flasche bedeckt, je nach dem Fall kann nur der zylindrische Teil geschützt sein mit Ausschluß des Bodens und des Flaschenhalses.

Die blorientierte semikristalline Struktur des Überzuges, der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wird, hat hauptsächlich eine Vergrößerung der Beständigkeit gegenüber Kratzern unter der Einwirkung einer Reibung, eine Verminderung der Verschmutzung insbesondere durch starke Feuchtigkeit, eine Verminderung der Neigung des Polyvinylalkohols, seine Undurchlässigkeitseigenschaften gegenüber Gasen in sehr feuchter Atmosphäre zu verlieren, eine Verbesserung des Aussehens und schließlich eine starke Haftung auf dem Substrat zur Folge.

Die erhaltenen Hohlkörper behalten die Eigenschaften von Hohlkörpern aus Polyester in Bezug auf ihre Druckbeständigkeit, Glanz und Transparenz bei. Sie haben den Vorteil einer guten Undurchlässigkeit gegenüber Gasen und Aromastoffen bzw. Geruchsstoffen, weshalb sie vorteilhaft zur Verpackung und Konservierung von Lebensmitteln und Lebensmittelprodukten wie gashaltigen Getränken und Fruchtsäften verwendet werden können.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand einiger Beispiele erläutert. In allen Beispielen ist die Messung der Durchlässigkeit gegen Sauerstoff ausgedrückt in cc m - cm/cm<sup>2</sup> - s - cmHg.

#### Beispiel I

Man bewirkt am Ausgang eines Polykondensationsreaktionsgefäßes das Extrudieren eines Polyesterröhres von 24,8 mm Außendurchmesser aus Äthylenglykoleterephthalat mit einer Grundviskosität gemessen in Orthochlorphenol von 0,82 dl/g. Mit einer Zahnradschnecke, deren Förderdruck 300 bar erreicht, leitet man das geschmolzene Polymere quer durch einen statischen Mischer mit 10 Elementen, der mit einem Doppelmantel zur Zirkulation von Kühlfüssigkeit von 240° C ausgestattet ist und dann durch eine Einheitschnecke mit 30/40 mm Durchmesser. Am Ausgang der Düse wird das Extrudat in eine mit Wasser gekühlte Abkühl-

bzw. Abquetschvorrichtung und nach dem Abtropfen über einen Trog geleitet, der eine wäßrige 15%ige Polyvinylalkohol-Lösung enthält (Marke Rhodoviol 4 bis 20 von Rhône-Poulenc), die bei 50° C gehalten wird, und die ständig ergänzt wird und durch eine Pumpe auf das Rohr mittels zwei Gruppen von sechs Düsen geschickt wird, die kränzförmig um das Rohr im Abstand von 20 cm voneinander angeordnet sind. Nach dem Abtropfen passiert das Rohr oberhalb einer metallischen Vorrakel in Form eines Halbmonds von 26 mm Innendurchmesser und dann quer durch zwei kreisförmige Luftbörsen, welche auf der Achse des Rohres zentriert sind, und lauwarme Luft von 40° C unter 0,15 bar und 60° C unter 0,3 bar liefern. Dann passiert das Rohr einen Ofen mit Heizstrahlplatten von einem Meter Länge, was die Steigerung der Temperatur fortschreitend von 60 bis 105° C ermöglicht und schließlich eine Verstreckungsvorrichtung und eine Schneidvorrichtung, wo es auf eine Länge von 160 mm zerschnitten wird. Die zerschnittenen Rohrtelle, welche so in einer Menge von 35 g/m<sup>2</sup> mit Polyvinylalkohol überzogen sind, deren Restfeuchtigkeitsgehalt 0,1 bis 0,2% beträgt, dienen zur Herstellung von Vorformlingen, welche bei 95 bis 115° C in Form von Flaschen von 1,5 l Inhalt blasgeformt werden. Die Dicke des Überzuges in dem geraden zylindrischen Teil der Flaschen beträgt 2,5 µm.

Auf dem am meisten gezogenen Teil der Flasche mißt man die Durchlässigkeit gegenüber Sauerstoff bei 40° C in Luft von 45% relativer Feuchtigkeit und man vergleicht sie mit derjenigen einer Flasche, welche unter den gleichen Bedingungen, jedoch aus einem nicht überzogenen Rohr, hergestellt wurde:

Gemäß Beispiel	$0,35 \times 10^{-12}$
Kontrollprobe	$5,8 \times 10^{-12}$

Die überzogene Flasche hat einen Glanz und eine Transparenz, welche mit derjenigen der nicht überzogenen Flasche vergleichbar ist.

#### Beispiel 2

Man bildet durch Spritzgießen einen Vorformling mit einer Länge von 160 mm, einem Außendurchmesser von 24,8 mm und einer Wanddicke von 2,5 mm. Der verwendete Polyester ist ein Äthylenglykolterephthalat - Homopolymeres mit einer Grundviskosität von 0,8 dl/g (gemessen bei 25° C in 1%iger Lösung in Orthochlorphenol). Der Vorformling wird nach Corona-Behandlung durch einmaliges Eintauchen während 10 Sekunden in einen Trog mit einer 17%igen Polyvinylalkohol-Lösung (Marke Rhodoviol 4-20 von Société Rhône-Poulenc), die bei einer Temperatur von 50° C gehalten wird, überzogen. Nach dem Abtropfen wird der Vorformling durch Leitern durch eine Doppelreihe von Heizplatten und dann Blasen mit heißer Luft von 100° C getrocknet. Der in einer Menge von 35 g/m<sup>2</sup> überzogene Vorformling wird in Flaschen von 1,5 l durch Erhitzen auf etwa 90° C, Ziehen und Blasen in einer Form überführt. Die Dicke des Überzuges beträgt 3,5 µm. Nach dem Füllen mit einem Fruchtsaftgetränk passiert die Flasche vor einer Infrarotlampe, welche die Temperatur des Außenüberzuges bis auf 190° C während einiger Sekunden erhöht.

Durchlässigkeit des Sauerstoffs bei 40° C	
und 45% relativer Feuchtigkeit	$= 0,6 \times 10^{-12}$
Nicht überzogene Kontrollflasche	$= 5,6 \times 10^{-12}$

Nach 6monatiger Lagerung bei 35° C hat das in der überzogenen Flasche gelagerte Getränk keine Geschmacksveränderung erfahren.

#### Beispiel 3

Man stellt durch Spritzgießen Vorformlinge für Flaschen von 1 l Inhalt aus Äthylenglykolterephthalat mit einer Grundviskosität von 0,8 dl/g und einem Gewicht von 44 g her, welche zur Aufnahme von Bier bestimmt sind. Die Vorformlinge haben eine Länge von 160 mm, einen Außendurchmesser von 24,8 mm, eine Dicke von 2,6 mm und tragen einen Innenteil mit 1° Konizität und einen Hals für Kronenverschluß.

Die Vorformlinge werden auf konische Dorne mittels einer Aufgabevorrichtung gegeben. Jede Einheit Vorformling-Dorn wird dann ausgerichtet auf einen Verteiler gebracht, der sie in regelmäßigen Abständen auf ein Förderband mit kontinuierlichen Translationsbewegungen von 5 m je Minute bringt. Die Vorformlinge werden in eine Drehbewegung um sich selbst gebracht. Die Vorformlinge passieren zwischen zwei schiefen Elektrodenreihen für die Corona-Behandlung. Nach der Umkehr tauchen sie in einen festen Trog, der eine wäßrige 15%ige Polyvinylalkohollösung (Marke Rhodoviol 30-5, Rhône-Poulenc) und 0,5% Melamin-Formaldehydharz (Marke Accobond, American Cyanamid) enthält. Die Temperatur des Bades wird bei 45 ± 5° C gehalten. Die Tiefe des Eintauchens der Vorformlinge beträgt 145 ± 2 mm. Beim Ausgang aus dem Bad werden die Vorformlinge über einem Trog durch natürliche Schwerkraft und durch Leitern vor einer schrägen Luftbürste abgetropft. Dann passieren sie während 1 Minute das Innere eines Ofens, der aus einer Doppelreihe von Heizplatten und einem Heißluftventilator besteht, wodurch der Überzug auf eine Temperatur von 100° C gebracht wird, während das Innere der Vorformlinge 70° C nicht übersteigt. Sie werden dann sofort weggenommen und auf eine Temperatur von 115° C gebracht, ohne ihren Dorn zu verlassen, dann werden sie auf eine Blasmaschine gebracht, um dort in einem Takt von 2800 Flaschen je Stunde durch Blasen in einer auf 130° C gebrachten Form biorientiert zu werden, wobei der Kontakt mit den Wänden der Form während 10 Sekunden mittels Innendruck aufrechterhalten wird.

Die Feuchtigkeitsaufnahme gemessen bei 20° C und 65% relativer Feuchtigkeit beträgt 5% in 4 Stunden anstelle von 7,8%, wenn man das Netzmittel Melamin-Formaldehyd wegläßt.

Ein Geschmackstest nach einer Verweilzeit von 3 Monaten bei 20° C zeigt, daß die organoleptischen Eigenschaften des Biers, das in diesen undurchlässig gemachten Flaschen aufbewahrt wurde, sich nicht wesentlich verändert haben, während die Geschmacksänderungen mit einer nicht undurchlässig gemachten Flasche von gleicher Dicke bereits nach 4 Wochen bei 20° C deutlich ist.

Im übrigen verliert das Bier, das im Augenblick der Abfüllung 3 Volumina CO<sub>2</sub> enthält, nur 4% dieses Gases am Ende dieser Zeit bei 20° C im Gegensatz zu 12% bei einer Kontrollflasche.

#### Beispiel 4

Man bewirkt mit einer Geschwindigkeit von 7,50 m/Minute das Extrudieren eines Polyäthylenglykolterephthalats (Homopolymeres der Grundviskosität V.I. OCP = 0,83 dl/g) von 24,8 mm Außendurchmesser und 2,6 mm Dicke am Ausgang eines Polykondensationsreaktionsgefäßes, wobei als Ausgangsstoff Terephthalsäure und Äthylenglykol verwendet werden.

Vor der Spritzform ist ein statischer Mischer, der die Erniedrigung der Temperatur des geschmolzenen Produktes in fortschreitender und homogener Weise ohne

Kristallisation von  $278 \pm 5^\circ\text{C}$  auf  $234 \pm 2^\circ\text{C}$  ermöglicht. Stromaufwärts dieses Mischers ist eine Zahnpumpe zwischen geschaltet, welche eine gute Regelmäßigkeit des Verbrauchs des Polymeren ermöglicht.

Das geformte und abgekühlte Rohr wird in einem einzigen Arbeitsgang mit einer Schicht von  $25\text{ }\mu\text{m}$  Polyvinylalkohol durch Durchleiten durch ein 15%iges Bad von wässriger Polyvinylalkohol-Lösung, (Rhodoviol 4-20 Rhöne-Poulenc) und dann Trocknen mittels eines Tunnelofens mit Infrarotstrahlung überzogen. Dann passiert das überzogene Rohr durch die hohle Stanze einer Spritzform-Beschichtung, deren kreisförmiger Spalt einen mittleren Durchmesser von  $32\text{ mm}$  und eine Breite von  $0,5\text{ mm}$  hat. Diese Spritzform wird in rechtem Winkel durch eine kleine Schnecken-spritzmaschine gespeist, die  $6\text{ kg/Stunde}$  Äthylenglykopolyterephthalat (Homopolymeres der Grundviskosität  $0,6$  bis  $0,7\text{ dl/g}$ , bestehend aus Polyesterabfällen von  $\eta = 0,85$ , die nach dem Zerkleinern ohne Zwischentrocknung recycelt wurden) liefert. Die Geschwindigkeit der Polyesterhülse ist etwa ein Fünftel derjenigen des Rohres. Die Hülse wird von dem Rohr geschnappt und klebt sich an dieses und streckt sich, wobei sich eine Schutzschicht von  $78\text{ }\mu\text{m}$  mittlerer Dicke ergibt. Sie wird vor dem Ankleben auf dem Rohr dank eines leichten Luftunterdrucks gehalten.

Nach dem Abkühlen durch Durchleiten in einen Trog mit kaltem Wasser wird das Rohr in Stücke von  $180\text{ mm}$  Länge geschnitten, welche dazu dienen, Vorformlinge für biorientierte Flaschen von  $1,5\text{ l}$  herzustellen, welche zur Verpackung von Fruchtgetränken bestimmt sind.

Man mißt die Durchlässigkeit für Sauerstoff nach zweimonatiger Lagerung bei  $25^\circ\text{C}$  und  $60\%$  relativer Feuchtigkeit und vergleicht sie mit einer Polyesterflasche, welche unter den gleichen Bedingungen a) aus einem nicht überzogenen Rohr und b) aus einem Rohr nur mit einer Polyvinylalkoholschicht hergestellt sind.

Flasche gemäß Beispiel	$0,8 \times 10^{-12}$
Flasche gemäß a)	$6,1 \times 10^{-12}$
Flasche gemäß b)	$2,5 \times 10^{-12}$

#### Beispiel 5

Man verwendet Vorformlinge aus Polyester (Länge  $180\text{ mm}$ , Gewicht  $59\text{ g}$ ), welche durch Spritzguß aus einem Äthylenglykopolyterephthalat-Homopolymeren mit der Grundviskosität  $0,84\text{ dl/g}$  hergestellt sind. Man überzieht die Vorformlinge mit einer Polyvinylalkoholschicht (Rhodoviol 30-5) in einer Menge von  $24\text{ g/m}^2$  und mit einer Schutzschicht auf Basis eines Vinylidenchloridcopolymeren (Ixon WA 35 von Solvay). Dieser doppelte Überzug wird kontinuierlich auf einem Förderband, das Dornen trägt, auf denen die Vorformlinge aufgezogen werden, bewirkt. Diese passieren zwischen zwei Elektrodenreihen zur Corona-Behandlung, was die Erhöhung der kritischen Oberflächenspannung auf der äußeren Oberfläche von  $37$  bis auf  $52\text{ dyn/cm}$  zu erhöhen ermöglicht. Dann passieren sie einen ersten Trog, der bei  $45^\circ\text{C}$  gehalten wird, und die wässrige  $12\%$ ige Polyvinylalkohol-Lösung und  $0,5\%$  Melamin-Formaldehydharz (Accobond) enthält. Der Überzug wird in einem Ofen mit Heizplatten

und Zirkulation von heißer Luft im Gegenstrom teilweise getrocknet, wobei die Temperatur der Oberfläche während  $5\text{ Sekunden}$  auf  $140^\circ\text{C}$  gebracht wird.

Die mit der ersten Schicht überzogenen Vorformlinge passieren dann einen kurzen Augenblick einen zweiten Trog von geringer Länge, der ein Vinylidenchloridcopolymeres (Ixon WA 35) von  $40^\circ\text{C}$  enthält, dessen Oberflächenspannung  $40\text{ dyn/cm}$  ist, und dann werden sie in einen Ofen mit einer ersten Heizzone geleitet, worin der Überzug allmählich bis auf  $135^\circ\text{C}$  während etwa  $1\text{ Minute}$  gebracht wird und dann in eine zweite Zone, wo er während  $15\text{ Sekunden}$  auf  $95^\circ\text{C}$  gehalten wird.

Beim Austritt vom Förderband können die überzogenen Vorformlinge nach Abkühlen durch Luftblasen von ihrem Dorn abgeworfen werden, um gelagert zu werden, oder sie können unmittelbar von dem Kreisförderer einer Biorientierungsvorrichtung aufgenommen werden, um dort zu Flaschen von  $1,5\text{ l}$  Inhalt geformt zu werden.

Die Flaschen werden mit einem Fruchtsodawasser mit  $3,4\text{ Vol. CO}_2$ , das als einzigen Zusatz Ascorbinsäure (Vitamin C) enthält, gefüllt. Die Aufbewahrungsdauer kann  $8\text{ Monate}$  bei  $25^\circ\text{C}$  oder  $2\text{ Jahre}$  bei  $5^\circ\text{C}$  erreichen.

#### Beispiel 6

Man erzeugt biorientierte Flaschen aus Polyester von  $1,25\text{ l}$  Inhalt mit glatter zylindrischer Wand für ein Sodawasser mit  $2,8\text{ Vol. CO}_2$ . Diese Flaschen werden aus gespritzten Vorformlingen von  $50\text{ g}$  mit einem Gewinde tragenden Hals, die äußerlich mit einer Polyvinylalkoholschicht von  $25\text{ }\mu\text{m}$  überzogen sind, erhalten.

Diese Schicht wird abgesetzt durch vertikales Eintauchen bis auf  $30\text{ mm}$  des Randes des Halses in eine  $17\%$ ige Polyvinylalkohollösung (Rhodoviol 4-20) in Wasser, anschließend dem Trocknen, wobei diese Arbeitsgänge auf einer Vorrichtung mit fortlaufendem Fließband gemäß Beispiel 4 bewirkt werden.

Die überzogenen Vorformlinge werden auf zwei Biorientierungs-Blas-Maschinen in Flaschen überführt, wobei jede Maschine einen Ausstoß von  $2500$  Flaschen pro Stunde hat. Die Flaschen werden auf ein Abfüßförderband aufgenommen, bei dem man eine automatische Maschine einschaltet, die dazu dient, verstreckbare Schutzmanschetten von  $30\text{ }\mu\text{m}$  Dicke aufzusetzen. Diese Maschine wird von einer Spule mit verstreckbarer Hülse aus Äthyl-Vinylacetatcopolymeren, die extrudiert, geblasen und vorgeschnitten sind, gespeist. Jede Manschette wird von der folgenden getrennt, geöffnet und dann durch Strecken vergrößert und vertikal auf die Flasche gesetzt, die etwa  $1\text{ Sekunde}$  lang unter dem Beschickungskopf still steht. Die Manschette entspannt sich dann langsam und bedeckt den zylindrischen überzogenen Teil der Flasche, wobei sie etwas über dem Hals und am Boden absteht.

Nach dem Füllen mit Sodawasser wird die so undurchlässig gemachte Flasche mit einem Paprietikett, welches auf der Manschette klebt, versehen.

Das so konditionierte Sodawasser entspricht den Anforderungen einer minimalen Konservierung von  $6\text{ Monaten}$  bei Umgebungstemperatur.